

Sains Malaysiana 40(5)(2011): 503–509

Kesan Masa Pengeraman Nanozarah Zink Oksida yang Dihasilkan Menggunakan Afrons Gas Koloid

(Incubation Effect on Zinc Oxide Nanoparticles Produced Using Colloidal Gas Aphrons)

SAIFFUL KAMALUDDIN MUZAKIR* & SHAHIDAN RADIMAN

ABSTRAK

Nanozarah zink oksida telah disintesis menggunakan afrons gas koloid sebagai acuan. Zink sulfat ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) dan gas ammonia digunakan sebagai bahan tindak balas. Masa pengeraman yang dikaji adalah 2 jam dan 18 jam. Daripada analisis mikroskop elektron imbasan, morfologi nanohelaian dapat diperhatikan dengan ketebalan helaian 125 nm hingga 200 nm. Daripada analisis spektroskopi ultra lembayung-boleh nampak, saiz purata yang dianggarkan bagi sampel nanozarah zink oksida yang disintesis dengan masa pengeraman 2 jam adalah 2.03 nm dan 2.1 nm untuk sampel yang dieramkan selama 18 jam.

Kata kunci: Afrons gas koloid; kesan masa pengeraman; nano ZnO; semikonduktor

ABSTRACT

Zinc oxide nanoparticles has been synthesized using colloidal gas aphrons as template. Zinc sulfate ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) and ammonia gas used as reactants. The incubation periods that have been studied are 2 h and 18 h. From the scanning electron microscope analysis, nanosheet morphology can be observed with thickness of 125 nm to 200 nm. From the UV-Vis spectroscopy analysis, the estimated average size for zinc oxide nanoparticles with 2 h incubation time is 2.03 nm and 2.1 nm for 18 h of incubation time.

Keywords: Colloidal gas aphrons; incubation effect; nano ZnO; semiconductor

PENGENALAN

Zink oksida adalah bahan unik yang menunjukkan sifat semikonduktor, piezoelektrik dan piroelektrik (Wang 2004). Zink oksida telah dikaji secara mendalam kerana jurang jalur tenaga (jurang jalur) yang besar (3.37 eV) dan tenaga ikatan teruja (exciton binding energy), 60 meV pada suhu bilik. Semikonduktor yang mempunyai jurang tenaga tinggi berpotensi luas untuk aplikasi optoelektronik, terutama yang memancarkan cahaya biru. Tenaga ikatan teruja yang tinggi mampu melumpuhkan peranan fonon pada suhu bilik kerana tenaga ini lebih besar 24 kali ganda daripada tenaga terma efektif. Oleh sebab itu bahan zink oksida memancarkan pancaran eksiton pada suhu tinggi, sehingga 550 K dengan tenaga pengujian yang rendah (Bagnall et al. 1998).

Nanozarah semikonduktor kelas II-VI telah dikaji secara mendalam oleh saintis disebabkan sifat fizik dan kimianya yang unik dan berbeza daripada bahan pukal. Afrons gas koloid telah pun digunakan secara meluas untuk membantu proses penapaian yis (Hensirisak 1997), proses pemisahan protein (Jarudilokkul 2004), proses-proses di dalam bidang bioteknologi (Jauregi 1999) dan pemulihan tanah (Kommalapati & Valsaraj 1998). Di dalam kajian ini, afrons gas koloid telah digunakan untuk tujuan sintesis nanozarah zink oksida. Afrons gas koloid adalah bersaiz di dalam julat mikrometer, manakala buih konvensional berada di dalam julat milimeter sehingga sentimeter.

Afrons gas koloid dan buih biasa mempunyai sekurang-kurangnya 2 lapisan filem surfaktan. Saiz kedua-dua jenis buih ini yang memberi perbezaan terhadap kestabilan dan jangka hayat masing-masing.

Kajian kestabilan afrons terlebih dahulu telah dikaji oleh Phelan et al. (1996) dan Jauregi & Varlex (1999) dengan menggunakan teknik bacaan kekonduksian afrons gas koloid dan kaedah laser (Champakar et al. 1993). Struktur stabil dan saiz afrons gas koloid yang kecil mampu memaksimumkan penghasilan nanozarah atau nanohelaian. Saiz afrons gas koloid di dalam julat mikrometer mampu menyediakan medium atau tempat yang lebih banyak untuk proses tindak balas kimia. Struktur afrons gas koloid yang stabil mampu menjimatkan gas reaktan dengan menghalang buih gas reaktan tersebut daripada pecah atau musnah dengan senang semasa memberi ruang tindak balas berlaku (Dai 2003).

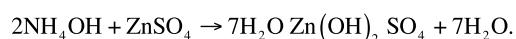
Reaktor afrons gas koloid yang digunakan adalah seperti skema yang dicadangkan oleh Sebba (1985) dengan sedikit perubahan untuk kemasukan gas dan keluaran gas yang berlebihan.

BAHAN DAN KAEDAH

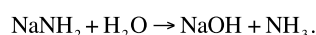
Di dalam kajian ini, zink sulfat ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) yang dibeli daripada Syarikat Merck digunakan sebagai

sumber zink dan natrium amida (NaNH_2) yang dibeli daripada BDH Laboratory sebagai sumber gas ammonia. Surfaktan yang digunakan adalah Glucopone 215 CS UP yang dibeli daripada Fluka. Air ternyahion (kerintangan = $18.2\text{M}\Omega$) diguna untuk memastikan tiada sebarang pencemaran. Salah satu daripada aplikasi afrons gas koloid adalah sebagai acuan untuk proses sintesis nanozarah. Nanohelaian zink oksida di dalam skala nanometer telah disintesis dengan menggunakan tindak balas kimia di antara sebatian tak organik zink dengan gas ammonia di dalam larutan yang mengandungi air dan Glucopone 215 CS UP sebagai surfaktan.

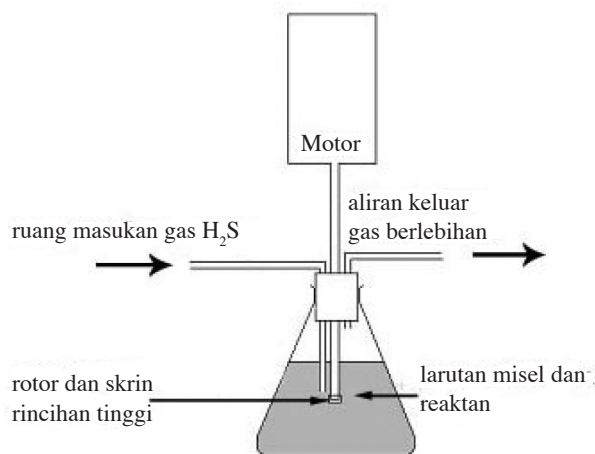
Afrons gas koloid daripada gas ammonia terbentuk di dalam larutan, setelah proses pengacauan dijalankan selama 30 s dengan kelajuan 4000 putaran per min. Nanohelaian yang terhasil pada peringkat ini adalah zink hidroksida. Hasil tindak balas pertama ini kemudiannya dicuci dengan menggunakan air ternyahion beberapa kali sebelum proses emparan (centrifuge) dilakukan untuk membuang sisa-sisa surfaktan yang tinggal. Hasil $\text{Zn}(\text{OH})_2$ dimasukkan ke dalam ketuhar selama dua jam pada kepanasan 400°C untuk melengkapkan proses transformasi kepada zink oksida. Zink oksida yang terhasil kemudiannya dicirikan menggunakan mikroskop imbasan elektron yang dilengkapi dengan peralatan analisis taburan tenaga sinar-X dan alat spektroskopi fotoelektron sinar-X untuk mengkaji struktur dan mengenalpasti unsur-unsur yang terdapat pada produk yang terhasil. Data daripada spektrometer ultra lembayung-boleh nampak menunjukkan nano-helaian zink oksida yang dihasil mempamer sifat-sifat terkuantum, dengan apabila jurang tenaga bagi nanohelaian lebih tinggi daripada jurang tenaga zink oksida yang pukal. Zink oksida yang dihasil mengguna teknik afrons gas koloid dengan jurang tenaga telah teranjak ke paras lebih tinggi, apabila saiz zarah mengecil. Larutan surfaktan Glucopone 215 CS UP berkepekatan 0.5% berat surfaktan disediakan sebanyak 100 mL, dan zink sulfat ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) sebagai sumber zink dicampurkan ke dalam larutan pada kepekatan 0.1 M. Gas ammonia disediakan dengan mengguna tindak balas di antara natrium amida (NaNH_2) dan air. Uji kaji dilakukan di dalam kebuk wasap. Gas ammonia akan memasuki larutan surfaktan sebagai afrons gas koloid di dalam reaktor dan bertindak balas dengan sumber ion-ion zink. Tindak balas boleh dituliskan seperti berikut:



Tindak balas antara gas ammonia dan air adalah seperti berikut:



Setelah selesai proses tindak balas di atas, sistem misel tersebut dieram atau dibiarkan selama 2 jam dan 8 jam, untuk mengkaji kesan faktor masa ke atas nanozarah yang dihasilkan. Nanozarah yang terhasil kemudiannya dicuci dengan mengguna air ternyahion dan etanol seterusnya diemparkan sebanyak 5 kali untuk memastikan tiada



RAJAH 1. Susun atur reaktor nanozarah dan afrons gas koloid

pencemaran surfaktan dan sisa tindak balas. Nanozarah zink hidroksida ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) dibiarkan di dalam ketuhar yang ditetapkan pada suhu 65°C selama 24 jam dan kemudiannya proses pengkalsinan dilakukan pada suhu 400°C untuk menukarkan zink hidroksida kepada zink oksida sepenuhnya.

KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

Daripada data spektrometer ultra lembayung-boleh nampak, saiz nanozarah dan nilai jurang tenaga telah dianggarkan menggunakan rumus Brus (1984). Panjang gelombang pada nilai penyerapan eksiton maksimum (λ_{max}) didapati menurun apabila saiz zarah zink oksida menurun. Ini disebabkan oleh pengkuantuman pembawa elektron-lohong (Li & Xiyu 2002). Rajah 2 menunjukkan spektrum penyerapan ultra lembayung-boleh nampak bagi nanozarah zink oksida yang disintesis menggunakan afrons gas koloid. Data daripada spektrum yang dianalisis mengguna persamaan berikut untuk menentukan nilai jurang tenaga nanozarah zink oksida yang disintesis:

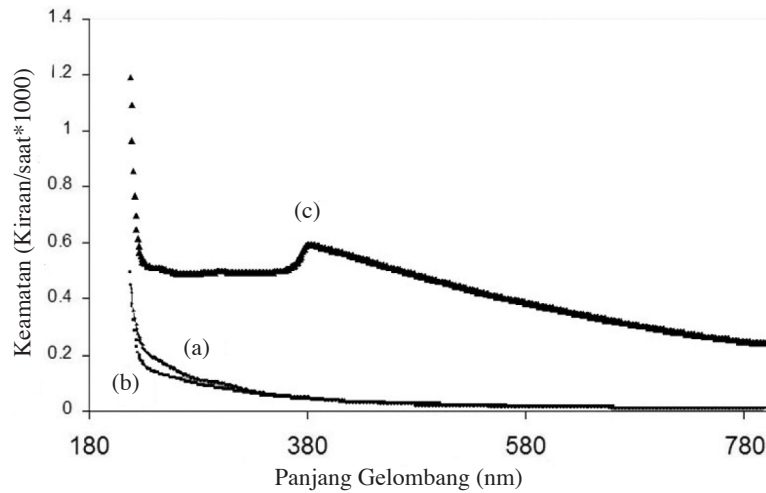
$$\alpha h\nu = K(h\nu - E_g)^{1/2}$$

dengan α adalah pemalar serapan, $h\nu$ adalah tenaga foton diskrit, K adalah pemalar dan E_g adalah jurang tenaga di antara jalur konduksi dan valensi bagi nanozarah zink oksida. Nilai pemalar serapan boleh dikira mengguna rumus seperti berikut:

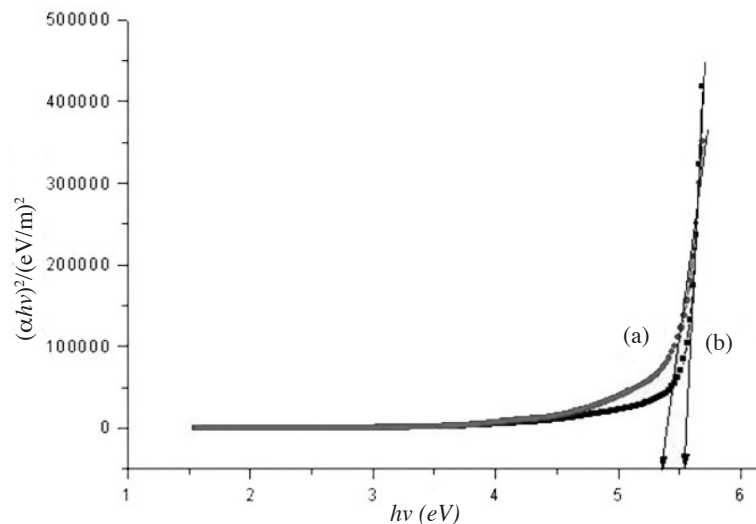
$$\alpha = (1/t) [-\log(I/I_0) / \log e] = (1/t) A / \log e$$

dengan t adalah ketebalan kuvet (0.01 m), I_t dan I_0 adalah keamatan cahaya yang dipancarkan dan cahaya insiden manakala A adalah nilai serapan sampel yang boleh diwakili oleh sebarang unit.

Rajah 3 menunjukkan graf $(\alpha h\nu)^2$ melawan $h\nu$. Nilai jurang tenaga di antara jalur konduksi dan valensi boleh ditentukan dengan melakukan ekstrapolasi bahagian graf yang linear ke paksi-x iaitu, pada nilai serapan sifar.



RAJAH 2. Graf spektrum ultra lembayung-boleh nampak, serapan melawan panjang gelombang bagi nanozarah zink oksida yang dihasilkan dengan masa pengeraman (a) 2 jam, (b) 18 jam dan (c) pukal sebagai perbandingan



RAJAH 3. Graf $(\alpha h\nu)^2$ melawan $h\nu$ untuk nanozarah zink oksida yang dieramkan selama (a) 2 jam dan (b) 18 jam. Unjuran memberikan nilai $E_g =$ (a) 5.42 dan (b) 5.52 eV

Kebergantungan nilai jurang tenaga sebagai fungsi saiz zarah boleh dijelas dengan rumus penghampiran jisim efektif (*effective mass approximation*, EMA), seperti di bawah:

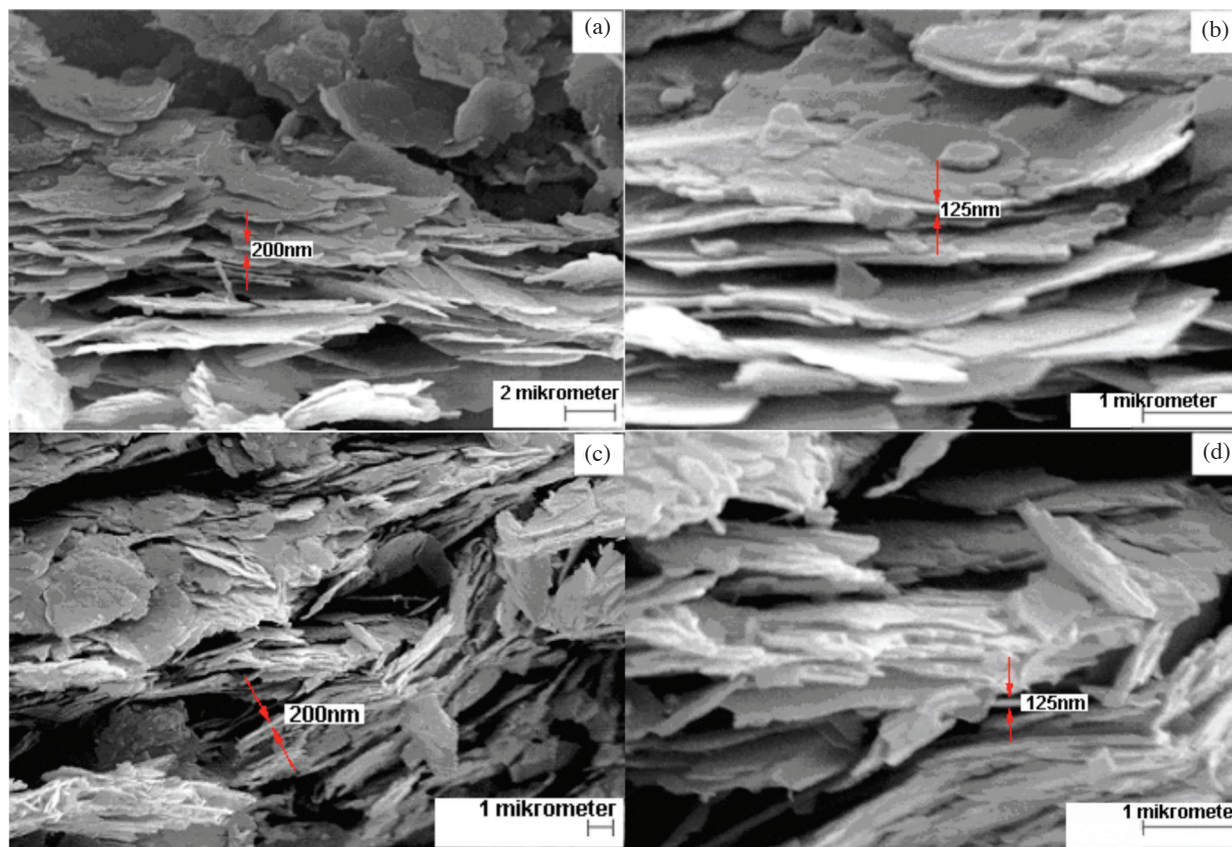
$$E(R) = E_g + \frac{h^2}{2R^2} \left[\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right] - \frac{3.6e^2}{4\pi\epsilon R}$$

dengan E_g adalah nilai tenaga jurang tenaga untuk molekul pukal zink oksida, R adalah jejari nanozarah zink oksida, m_e^* dan m_h^* adalah jisim efektif elektron dan lohong bagi zink oksida dan ϵ adalah pemalar dielektrik nanohablur zink oksida.

Nanozarah zink oksida yang terhasil daripada pengeraman nanozarah zink hidroksida selama dua jam dan 18 jam menunjukkan perbezaan daripada segi spektrum penyerapan. Daripada Rajah 3, nilai jurang tenaga dan saiz nanozarah yang telah di anggar mengguna persamaan Brus, 5.42 eV dan 2.1 nm dengan 2 jam masa dieramkan

manakala 5.52 eV dan 2.03 nm untuk sampel yang telah dieramkan selama 18 jam. Nilai jurang tenaga meningkat dengan penurunan saiz nanozarah. Nanozarah zink oksida (ZnO) yang dihasilkan daripada pengeraman zink hidroksida (ZnOH) di dalam larutan surfaktan selepas 18 jam tindak balas kimia berlaku menunjukkan penurunan saiz. Ini berkemungkinan terjadi kerana terdapat nanozarah zink hidroksida yang terhasil kembali melarut semula menjadi ion-ion di dalam larutan ammonium seterusnya menjejaskan dan mengurangkan saiz nanozarah yang terhasil.

Morfologi nano-helaian berkemungkinan terhasil daripada acuan lapisan nipis lamela afrons gas koloid seperti yang ditunjuk di dalam Rajah 4. Gas ammonia yang meresap keluar dari teras ke bahagian luar lapisan akan bertindak balas dengan air di dalam lapisan filem nipis lamela menghasilkan larutan ammonium. Larutan ammonium yang terhasil ini akan bertindak balas dengan



RAJAH 4. Mikrograf SEM bagi sampel zink oksida dengan 2 jam masa pengeraman di bawah (a) 4000 kali pembesaran dan (b) 15 000 kali pembesaran dan dengan 18 jam masa pengeraman di bawah (c) 4000 kali pembesaran dan (d) 15 000 kali pembesaran

ion-ion zink yang terdapat di dalam larutan seterusnya menghasilkan zink hidroksida dengan acuan filem nipis lamela afrons gas koloid. Acuan lamela ini menghasilkan morfologi nano-helaian.

Rajah 5 yang mengandungi graf analisis EDXA, dengan jelas menunjukkan kehadiran unsur zink dan oksigen pada permukaan nanozarah. Peratusan oksigen yang lebih tinggi berbanding logam zink adalah disebabkan oleh kehadiran oksigen di atmosfera yang mengganggu keputusan analisis. Karbon pula berkemungkinan disebabkan oleh pencemaran oleh sisa surfaktan yang tidak dapat diasingkan sepenuhnya yang terserap di atas permukaan bahan nanozarah. Kehadiran aurum atau emas adalah disebabkan oleh bahan emas yang digunakan untuk menyaluti bahan nanozarah semasa proses penyediaan sampel untuk analisis ini.

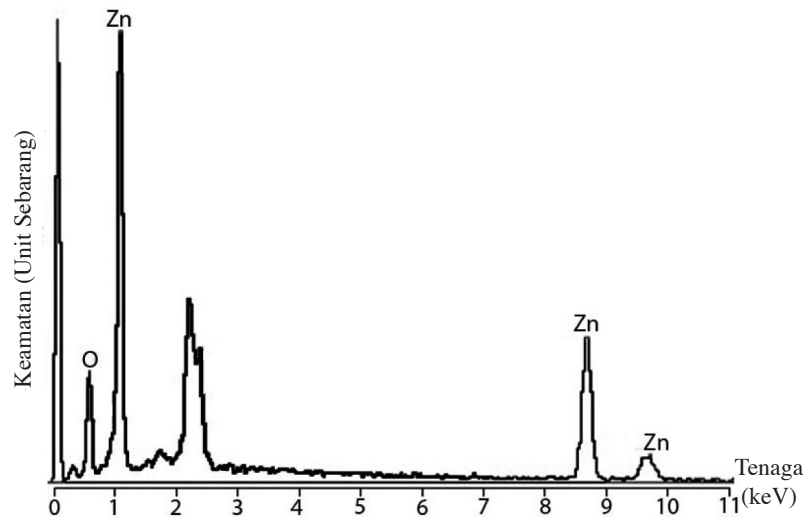
Komposisi permukaan nanozarah zink oksida yang dihasilkan dikaji mengguna alat XPS. Spektrum imbasan XPS yang lebar di dalam jarak 0 sehingga 1100 eV bagi sampel zink oksida adalah ditunjuk di dalam Rajah 6(a). Kehadiran karbon di dalam kedua-dua sampel dipercayai daripada pencemaran permukaan yang datangnya daripada atmosfera dan juga sisa surfaktan. Rajah 6(b) dan (c) menunjukkan spektrum imbasan XPS resolusi tinggi bagi teras Zn 2p dan teras O 1s. Dua puncak yang jelas kelihatan pada 1046 dan 1020 eV adalah menunjukkan Zn 2p_{1/2} dan

Zn 2p_{3/2}, yang bersetuju dengan kajian literatur (Winter 2003.). Tenaga ikatan bagi O 1s adalah 530 eV, yang tekal dengan nilai yang dilaporkan bagi zink oksida.

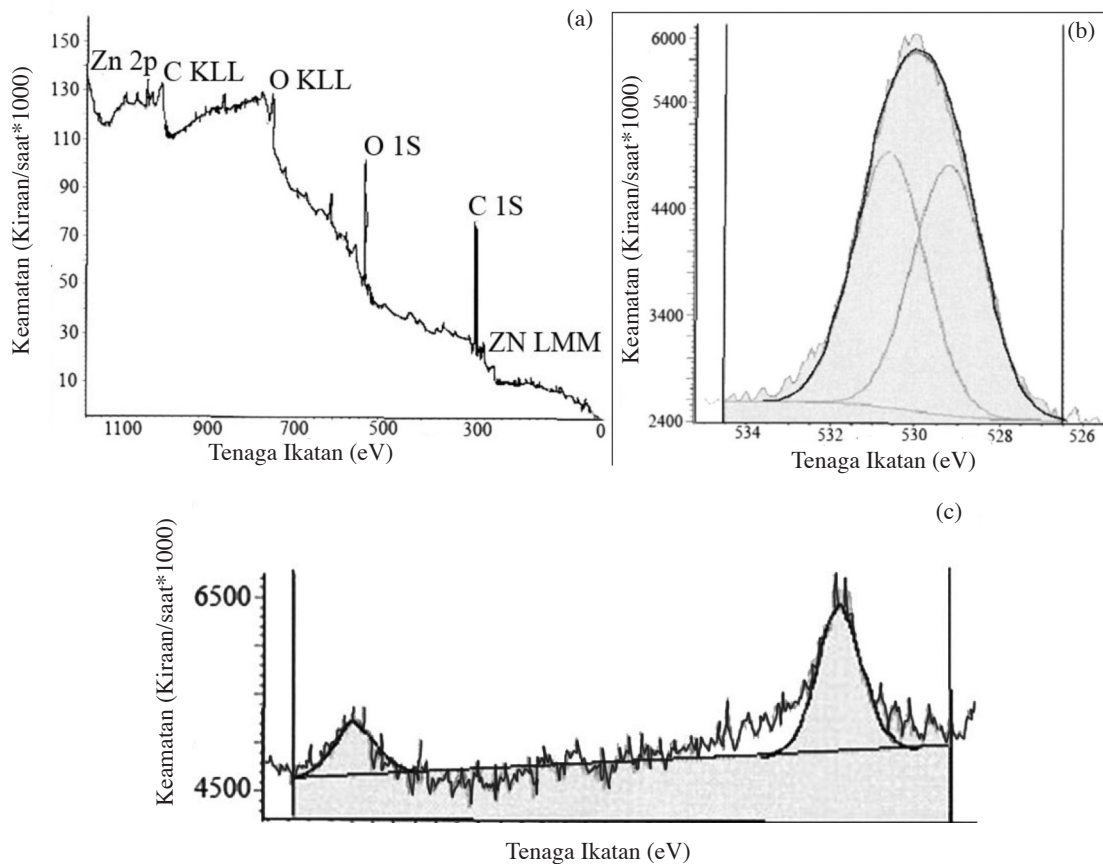
KESIMPULAN

Nanozarah zink oksida yang dihasil mengguna kaedah acuan afrons gas koloid dan larutan misel surfaktan menunjuk keputusan yang baik daripada segi ciri-ciri optiknya. Nanohelaian zink oksida bersaiz nanometer dapat dilihat dengan jelas dengan menggunakan peralatan mikroskop imbasan elektron. Nanohelaian ini membentuk filem nipis berketebalan 125 nm hingga 200 nm yang berkemungkinan boleh digunakan untuk aplikasi nanoelektronik. Nano-helaian dipercayai berasal dari acuan lapisan filem nipis lamela afrons gas koloid yang bersaiz di dalam lingkungan 100 nm hingga 300 nm. Penghasilan nano-helaian zarah zink oksida seperti yang dilaporkan masih terdapat kelemahan khususnya nanozarah zink oksida itu sendiri yang akan melarut di dalam larutan ammonia yang berlebihan yang terhasil daripada percampuran gas ammonia dengan air. Kemungkinan untuk proses ini berlaku akan sedikit sebanyak mengganggu hasil tindak balas.

Daripada analisis spektroskopi ultra lembayung-boleh nampak, nilai 2.03 nm dan 2.1 nm yang di anggarkan



RAJAH 5. Corak graf analisis EDXA bagi 18 jam waktu pengeringan yang menunjukkan kehadiran unsur-unsur karbon, zink, oksigen dan aurum



RAJAH 6. (a) Spektrum lebar XPS bagi nanozarah zink oksida dengan masa pengeringan 2 jam di dalam afrons gas koloid serta spektrum XPS resolusi tinggi bagi (b) teras O(1s) dan (c) teras Zn(2p)

untuk sampel nanozarah zink oksida yang disintesis dengan masa pengeringan 2 jam dan 18 jam adalah berkemungkinan saiz purata bagi keseluruhan sistem nanozarah yang mempunyai pelbagai bentuk dan saiz. Oleh itu boleh dikatakan ciri optik yang dilihat daripada

spektrum ini adalah sifat optik bahan nanozarah zink oksida secara purata. Analisis menggunakan TEM perlu dilakukan untuk mengkaji samada terdapat morfologi-morfologi yang lain selain daripada morfologi helaian nano zink oksida ini.

PENGHARGAAN

Penulis berterima kasih kepada Kementerian Sains Teknologi dan Inovasi (MOSTI) kerana membiayai penyelidikan ini melalui biasiswa *National Science Fellowship* (NSF). Sokongan kewangan daripada geran IRPA (Nombor Projek: 09-02-02-0032-SR0004/ 04-04) dan geran jangka pendek UMP (RDU090304) juga adalah dihargai.

RUJUKAN

- Bagnall, D.M., Chen, Y.F. & Zhu, Z. 1998. High temperature excitonic stimulated emission from ZnO epitaxial layers. *Applied Physics Letters* 73: 1038-3917.
- Brus, L.E. 1984. Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: the size dependence of the lowest excited electronic state. *Journal of Chemical Physics* 80: 4403-4409.
- Champalkar, P.G., Valsaraj, K.T. & Roy, D. 1993. Xanthan precipitation from solutions and fermentation broths. *Separation Science and Technology* 28: 1303-1313.
- Dai, Y. & Deng, T. 2003. Stabilization and characterization of colloidal gas aphron dispersions. *Journal of Colloid and Interface Science* 261: 360-365.
- Hensirisak, P. 1997. Scale-up the use of microbubble dispersion to increase oxygen transfer in aerobic fermentation of baker's yeast. M.Sc. Thesis. Virginia Polytechnic Institute and State University.
- Jarudilokkul, S. & Rungphetcharat, K. 2004. Protein separation by colloidal gas aphrons using nonionic surfactant. *Separation and Purification Technology* 35: 23-29.
- Jauregi, P. & Varley, J. 1999. Colloidal gas aphrons: potential applications in biotechnology. *Tibtech* 17:389- 395.
- Kommalapati, R.R. & Valsaraj, K.T. 1998. Soil flushing using colloidal gas aphron suspensions generated from a plant-based surfactant. *Journal of Hazardous Materials* 60: 73-87.
- Li, C. & Xiyu, S. 2002. Quantum confinement effect of ZnO nano-particles. *Chemistry Magazine* 4: 45-50.
- Phelan, R., Weaire, D., Peters, E. A. J. F. & Verbists, G. 1996. The conductivity of a foam. *Journal of Physics: Condensed Matter* 8: 475- 482.
- Sebba, F. 1985. An improved generator for micron-sized bubbles. *Chemistry and Industry* 4: 91-96.
- Wang, Z.L. 2004. Nanostructure of zinc oxide. *Materials Today* 7: 18-23.
- Winter, M. 2003. *Chemistry: Periodic table: Binding energy data.* (atas talian). <http://www.webelements.com/webelements/element.html> (5 September 2004).

Saifful Kamaluddin Muzakir*
Fakulti Sains & Teknologi Industri
Universiti Malaysia Pahang
Lebuhraya Tun Razak
26300 Gambang, Kuantan
Pahang, Malaysia

Shahidan Radiman
Pusat Pengajian Fizik Gunaan
Universiti Kebangsaan Malaysia
43600 UKM Bangi, Selangor D.E.
Malaysia

*Pengarang untuk surat-menyurat; email: saifful@ump.edu.my

Diserahkan: 12 Mac 2010
Diterima: 7 Julai 2010